

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-129393
(P2003-129393A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
D 2 1 H 13/18		D 2 1 H 13/18	4 D 0 1 9
B 0 1 D 39/00		B 0 1 D 39/00	B 4 L 0 4 7
	39/16		A 4 L 0 5 5
D 0 4 H 1/42		D 0 4 H 1/42	X
D 2 1 H 13/16		D 2 1 H 13/16	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-327279(P2001-327279)

(22) 出願日 平成13年10月25日 (2001.10.25)

(71) 出願人 000127298

王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 清水 滋呂

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

(72) 発明者 渡部 哲也

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機系超極細繊維シート

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、主として直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の特に径の小さい有機系超極細繊維を含有し、フィルターとして優れた特性を有するシートを提供する。

【解決手段】 少なくとも直径 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の有機系超極細繊維および直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ の極細繊維を含有し、前記有機系超極細繊維を100質量部、前記極細繊維を5～1900質量部含有する有機系超極細繊維シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも直径 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の有機系超極細繊維および直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ の極細繊維を含有し、前記有機系超極細繊維を100質量部、前記極細繊維を5～1900質量部含有する有機系超極細繊維シート。

【請求項2】有機系超極細繊維と極細繊維を予め水に分散させて網上に抄く湿式抄紙法により製造されてなる請求項1記載の有機系超極細繊維シート。

【請求項3】有機系超極細繊維がポリビニルアルコール及び／またはポリアクリロニトリルを含有する繊維であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機系超極細繊維シート。

【請求項4】有機系超極細繊維がポリビニルアルコールとポリアクリロニトリルの海島構造を有する繊維をフィブリル化した繊維である請求項1、2又は3に記載の有機系超極細繊維シート。

【請求項5】有機系超極細繊維がフィブリル化された繊維である請求項1、2又は3に記載の有機系超極細繊維シート。

【請求項6】請求項1～5に記載の有機系超極細繊維シートを具備するフィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ワイピング材料、フィルトレーション材料、吸収材料、電池材料、合成皮革材料、透湿材料、透水材料または低発塵材料などとして優れた性能を有する超極細繊維シートに関する。

【0002】

【従来の技術】主として超極細繊維からなるシート(以下 超極細繊維シートという)は、一般に柔軟性、可撓性、平滑性あるいは繊維間の微細な空間、重量当たりの表面積の大きさなど数多くのすばらしい特性を有しておりワイピング材料、フィルトレーション材料、吸収材料、電池材料(セパレータ)、合成皮革材料、透湿材料、透水材料または低発塵材料などとして応用が検討されている。上記に提案されるさまざまな超極細繊維シートの特性は、繊維の組成、シート化の方法、目付けなどさまざまな物性によって影響されるが、超極細繊維シートにもっとも期待される特性は、その繊維径に影響される。たとえば、「空気清浄ハンドブック」(社)日本空気清浄協会編、(株) 社刊)267ページには、繊維の積層体のフィルターにおいては、(1)繊維径が大きいほど微粒子の捕集効率が低い、あるいは(2)(フィルター内気流の)線速度一定の条件では、繊維径が小さいほど、最少捕集効率を示す微粒子径は小さくなる旨、記載されている。

【0003】なお、(超)極細繊維をその繊維径によって定義すると、たとえば、特開平9-279458 は平均直径が $3\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ の熱可塑性極細繊維を開示しており、特開平10-204764 では繊維径 $1.5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ の極細繊維

について開示してあることなどから、繊維径が、 $10\mu\text{m}$ 程度以下であれば極細繊維の範疇に入るものと考えてよい。また、超極細繊維としては、特開平10-88424においては直径が $5\mu\text{m}$ 以下のポリエステル繊維の製造法を超極細繊維の製造方法として開示していることなどから数 μm 以下であれば超極細繊維であると言える。

【0004】超極細繊維シートは、予め超極細な短繊維を用意することが可能であれば、超極細繊維を水などの溶媒に分散した後、網上で抄きあげる方法(抄紙法)によって作製できる。超極細繊維から抄紙法によってシートなど成型体の作製を試みることは公知であって、たとえば、特開2001-113142においては、その実施例1において直径 $2\sim 3\mu\text{m}$ の超極細ガラス繊維からシートが作製されている。また第2の方法としては、2種類以上のポリマーを混合あるいは複合熔融紡糸し得られる繊維(易フィブリル化繊維)の湿式抄紙シートあるいはカードウェッブをまず形成した後に高压水流を用いて水流絡合でフィブリル化させることによる方法、すなわち水絡法をあげることができる。抄紙法は、水絡法に比較して、目付け量を小さくすることが容易であり、しかも地合いが良好でピンホールが開きにくいという長所を有しておりフィルトレーション材料、電池材料(セパレータ)などに適している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者等は、有機高分子からなる超極細繊維(以下、有機系超極細繊維ともいう)の特性を最大限に発揮するため、直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下と超極細繊維の中でも繊維径が際立って小さい繊維を抄紙法によってシート化を行ったところ、有機系超極細繊維では 剛度が小さいため網にまわり堆積し網の目詰まりによって滲水性が極めて遅くなった、網からの剥離が困難になるという問題が有り、直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の超極細繊維のシート化への抄紙法の応用には限界があることが分かった。

【0006】なお、有機系超極細繊維とは異なり、径が $0.3\mu\text{m}$ 前後の 超極細繊維は、繊維が剛直であるため網からの剥離も容易で抄紙法によってシート化することは可能であって、ガラス超極細繊維シートは既に $0.3\mu\text{m}$ の微粒子を99.97%以上捕捉可能なHEPAフィルターとして利用されている。しかしながらガラス超極細繊維は発癌性が懸念されており、その利用には制限があった。

【0007】上記のように直径 $0.5\mu\text{m}$ 以下の有機系の超極細繊維は、繊維径の小ささから超極細繊維としての一層際立った特性を期待できるにもかかわらず、滲水の遅さおよび網からの剥離し難さから湿式抄紙法によってシートを作製することは困難であった。本発明は、上記課題に鑑み、主として直径が $0.5\mu\text{m}$ 以下の特に径の小さい有機系超極細繊維を含有するシートをその特性を失わせないで提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の態様を含む。

〔１〕少なくとも直径 $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ の有機系超極細繊維および直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ の極細繊維を含有し、前記有機系超極細繊維を 100 質量部、前記極細繊維を $5\sim 1900$ 質量部含有する有機系超極細繊維シート。

〔２〕有機系超極細繊維と極細繊維を予め水に分散させて網上に抄く湿式抄紙法により製造されてなる〔１〕記載の有機系超極細繊維シート。

〔３〕有機系超極細繊維がポリビニルアルコール及び／またはポリアクリロニトリルを含有する繊維であることを特徴とする〔１〕又は〔２〕に記載の有機系超極細繊維シート。

〔４〕有機系超極細繊維がポリビニルアルコールとポリアクリロニトリルの海島構造を有する繊維をフィブリル化した繊維である〔１〕、〔２〕又は〔３〕に記載の有機系超極細繊維シート。

〔５〕有機系超極細繊維がフィブリル化された繊維である〔１〕、〔２〕又は〔３〕に記載の有機系超極細繊維シート。

〔６〕〔１〕～〔５〕に記載の有機系超極細繊維シートを具備するフィルター。

【０００９】〔７〕目付けが $5\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ である

〔１〕に記載の有機系超極細繊維シート。

〔８〕フィブリル化が有機系超極細繊維に物理的な力を与えることにより行われた〔１〕に記載の有機系超極細繊維シート。

〔９〕有機系超極細繊維が複数の樹脂を含有する複合繊維である〔１〕に記載の有機系超極細繊維シート。

【００１０】

【発明の実施の形態】本発明の有機系超極細繊維シートは、有機系超極細繊維と極細繊維の少なくとも繊維径の異なる２種類の繊維で構成される。有機系超極細繊維は、その繊維直径は $0.05\sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 0.4\mu\text{m}$ である。直径が $0.05\mu\text{m}$ 未満の場合は、抄紙工程にて網からのシートの剥離が困難になり易く、 $0.5\mu\text{m}$ を超える場合は有機系超極細繊維に期待される特徴が明瞭でなくなる。また、繊維長には特に制限はないが、 $1\sim 5\text{mm}$ が好ましい。繊維長が、 1mm 未満の場合は抄紙工程において網上への歩留まりが小さくなる恐れがある。繊維長が 5mm を超える場合は、抄紙工程において有機系超極細繊維同士の燃れが生じ、地合いのよいシートの作製が困難になる恐れがある。

【００１１】有機系超極細繊維は、用途によってその材質は異なるが、その組成に特に限定はなく、レーヨン、アセテート、トリアセテート、ナイロン６、ナイロン６６、ビニロン、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、アクリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、アラミド、ポリビニルアルコールなどの主として有機高分子からなる繊維で上記の繊維径を

有するものである。断面が海島構造の繊維でもよい。フィブリル化はジルコニアビーズ、又はアルミビーズ等を用いる振動ミル、ボールミル、サンドグラインダー等で行うことができ、処理前に加熱してからおこなってもよい、特に振動ミルが好ましい。

【００１２】ポリビニルアルコールとポリアクリロニトリルからなる易フィブリル化繊維（商品名：クラロンＫ－ＩＩ ＳＡ繊維：（株）クラレ製、海島構造を有し、ポリビニルアルコールが島成分でポリアクリロニトリルが海成分）をフィブリル化して得られた繊維径約 $0.3\mu\text{m}$ の超極細繊維が入手のし易さから好ましい。本発明に用いる極細繊維は、抄紙工程において超極細繊維と抄紙時の網との密着を緩和することで、汙水の遅さおよび網からの剥離の困難さを改善するために添加されるものである。この極細繊維は、直径 $1\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2\sim 8\mu\text{m}$ である。 $1\mu\text{m}$ 未満である場合は抄紙工程での汙水の遅さおよび網からの剥離性の改善効果が顕著でなくなる。一方、直径が $10\mu\text{m}$ を超える場合は、有機系超極細繊維シート内部の繊維間空隙が粗大化する恐れがある。極細繊維の繊維長に特に制限はないが、繊維長 $1\sim 5\text{mm}$ が好ましい。繊維長が、 1mm 未満の場合は抄紙工程において網上への歩留まりが小さくなる恐れがある。繊維長が 5mm を超える場合は、抄紙工程において繊維同士の燃れが生じ、地合いのよいシートの作製が困難になる恐れがある。

【００１３】極細繊維の材質は用途によって異なりその組成に特に限定はないがレーヨン、アセテート、トリアセテート、ナイロン６、ナイロン６６、ビニロン、ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、アラミド、ポリビニルアルコールなどの主として有機高分子からなる繊維、金属繊維、炭素繊維、セラミックス繊維あるいはガラス繊維を例示できる。

【００１４】有機系超極細繊維シート中の有機系超極細繊維と極細繊維の配合比率は、用途によって異なるが、それぞれ有機系超極細繊維 100 質量部に対し極細繊維 $5\sim 1900$ 質量部、好ましくは $5\sim 1000$ 質量部、さらに好ましくは $5\sim 500$ 質量部、最も好ましくは $5\sim 100$ 質量部である。極細繊維の配合比率が 1900 質量部を越えると超極細繊維シートに期待される特性が発揮され難い。また、極細繊維シートの配合比率が 5 質量部未満の場合は、超極細繊維シートの抄紙工程で汙水が遅くなりしかも網からの剥離が困難になるので好ましくない。有機系超極細繊維シートの目付けは用途によって異なるが $5\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。 $5\text{g}/\text{m}^2$ 未満の場合は、抄紙工程において網上への歩留まりが低下する恐れがある。 $200\text{g}/\text{m}^2$ を超える場合は、汙水性が低下する恐れがある。また用途によっては、２種類以上の材質、繊維径の異なる有機系超極細繊維を用いること、及び／または２種類以上の材質、繊維径の異なる極細繊維

を用いてシートを作製することも可能である。

【0015】必要に応じて、有機系超極細繊維シート抄紙時に補強のために公知のバインダー成分（樹脂、繊維等）を添加したり、触媒等の機能を付加するために有機化合物、ガラス、金属あるいはセラミックス粒子を塗布あるいは抄き込むことも可能である。径0.3 μ m程度の粒子を捕捉する高性能空気フィルター用途ではシート内平均細孔径は0.2 μ m～7 μ mが好ましく、より好ましくは1 μ m～5 μ m程度である。

【0016】

【実施例】以下、本発明方法を下記実施例により具体的に説明するが、本発明は勿論下記実施例により何ら限定されるものではない。

<実施例1> 超極細繊維 30質量%含むシート

超極細繊維：クラロン K-II SA（株）クラレ製、PVAとPAN易フィブリル化繊維）織度2.2dtex（1dtexは1000mが0.1gとなる）、繊維長2mmを、フィブリル化することによって得た平均繊維径0.3 μ mの超極細繊維（以下、単に超極細繊維ともいう。）を用いた。フィブリル化は繊維を煮沸した後、にアルミニウム容器にジルコニアビーズをいれた振動ミルでおこなった。

【0017】極細繊維：繊維（ボンネル M. V. P. タイプD122：三菱レイヨン（株）製）織度0.1dtex（繊維径約5 μ m）、繊維長3mmを用いた。

抄紙工程による作製：有機系超極細繊維30質量%（100質量部）とボンネルM. V. P. タイプD122、70質量%（233質量部）を目付け50g/m²となるようJIS P 8222に記載の手抄き装置でシート化を行った。得られた超極細繊維シートの汙水時間、網からの剥離性及び得られたシートの紙質は表1に示した。汙水時間は150秒以下程度が好ましい。

【0018】シート内平均細孔径：得られたシートの平均細孔径は、バームポロメーター（Porous Materials Inc.（米国）製）で測定し結果は表1に示した。

フィルター性能の評価：有機系超極細繊維シートのフィルターとしての性能評価はJIS B 9927に記載のクリーンルーム用エアフィルターろ材性能試験方法に規定される方法で行い、風量と圧力損失の関係および風量が0.1m/秒である時のJIS Z 8901に規定されるDOP微粒子捕捉効率を表1に示した。

【0019】<実施例2> 超極細繊維を90質量%含むシート

超極細繊維：実施例1と同様にフィブリル化したクラロン K-II SA繊維を用いた。

極細繊維：実施例1と同様にボンネル M. V. P. タイプD122、織度0.1dtex（繊維径約5 μ m）、繊維長3mmを用いた。

抄紙工程による作製：フィブリル化 クラロン K-I

I SA 繊維 90質量%（100質量部）とボンネル M. V. P. タイプD122 10質量%（11.1質量部）を目付け50g/m²となるようJIS P 8222に記載の手抄き装置でシート化を行った。得られた超極細繊維シートの汙水時間、網からの剥離性及び得られたシートの紙質は表1に示した。

シート内平均細孔径

実施例1と同様に得られたシートのバブルポイント平均細孔径は、バームポロメーター（Porous Materials Inc.（米国））で測定し結果は表1に示した。

フィルター性能の評価：実施例1と同様に試験を行い結果は表1に示した。

【0020】<比較例1>超極細繊維のみからなるシート

超極細繊維：実施例1と同様にフィブリル化したクラロン K-II SA繊維を用いた。

抄紙工程による作製：フィブリル化 クラロン K-II SA 繊維 100質量%で目付け50g/m²となるようJIS P 8222に記載の手抄き装置でシート化を行った。得られた超極細繊維シートの汙水時間と、網からの剥離性を表1に示した。

【0021】<比較例2>極細繊維のみからなるシート

極細繊維：実施例1と同様にボンネル M. V. P. タイプD122を用いた。

抄紙工程による作製：ボンネル M. V. P. タイプD122 繊維 100質量%で目付け50g/m²となるように実施例1と同様にJIS P 8222に記載の手抄き装置でシート化を行った。得られた極細繊維シートの汙水時間と、網からの剥離性を表1に示した。

【0022】<比較例3>超極細繊維と太径繊維からなるシート

超極細繊維：実施例1と同様にフィブリル化 クラロン K-II SA 繊維を用いた。

太径繊維：太径繊維としてアクリル繊維、ボンネル M. V. P. タイプD122（三菱レイヨン（株））織度5.6dtex（繊維径約13 μ m）、繊維長3mmを用いた。

抄紙工程による作製：超極細繊維90質量%（100質量部）と太径繊維 10質量%（11.1質量部）で目付け50g/m²となるように実施例1と同様にJIS P 8222に記載の手抄き装置でシート化を行った。得られた極細繊維シートの汙水時間と、網からの剥離性を表1に示した。

シート内平均細孔径：実施例1と同様に得られたシートのバブルポイント平均細孔径は、バームポロメーターで測定し結果は表1に示した。

フィルター性能の評価：実施例1と同様に試験を行い結果は表1に示した。

【0023】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
配合比 (重量部)	超極細繊維	30	90	100	0
	極細繊維	70	10	0	100
抄紙工程	濾水時間 (秒)	35	80	360	15
	剥離性	剥離可能	剥離可能	剥離不可	剥離可能
	目付け(g/m ²)	50	50	-	50
	密度(g/cm ³)	0.23	0.26	-	0.15
	厚み(mm)	0.22	0.19	-	0.33
	平均細孔径(μm)	3.2	0.7	-	23
	DOP捕捉効率(%)	99.97%	99.99%	-	34.5%

	比較例3
配合比 (重量部)	超極細繊維 90
	太径繊維 10
抄紙工程	濾水時間 (秒) 62
	剥離性 剥離可能
	目付け(g/m ²) 50
	密度(g/cm ³) 0.23
	厚み(mm) 0.22
	平均細孔径(μm) 8
	DOP捕捉効率(%) 69.32%

【0024】表1にまとめた結果より、シートの網から剥離が困難かつ濾水の遅さから超極細繊維のみ(比較例1)では不可能であった抄紙法によるシートの作製が、わずか10質量%(11.1質量部)の極細繊維(実施例2)を添加することによって可能になることがわかる。超極細繊維シート(実施例1及び実施例2)は、極細繊維のみからなるシート(比較例2)に比較して平均細孔径は格段に小さく、しかも極細繊維と超極細繊維の配合比率によって調整することが可能である。得られた超極細繊維シートは、DOP捕捉効率が99.97%以上であり高性能フィルター(HEPA)としての能力を有していることわかる。比較例3より超極細繊維100質量部

と13μmの太径繊維11.1質量部からなるシートでは、抄紙法によるシートの作製は可能であるが、たとえ超極細繊維が多く含まれているとしても平均細孔径は大きく、高性能フィルターの能力に達しないことが明白である。

【0025】

【発明の効果】主として繊維径が0.05~0.5μmの有機系超極細繊維と、1~10μmの極細繊維からなる有機系超極細繊維シートは、極細繊維のみからなるシートに比較して平均細孔径が一層小さく高性能フィルターなどとしての性能に優れ産業上極めて有望であり、しかもガラス超極細繊維に比較して安全性も高い。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
D21H 27/08

識別記号

F I
D21H 27/08

(参考)

Fターム(参考) 4D019 AA01 AA03 BA13 BB05 DA01
DA03
4L047 AA16 AA17 AB02 AB07 AB08
BA21 CC01 CC16
4L055 AF21 AF29 AF47 EA16 EA32
FA22 GA31 GA39